

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

①

(11)Publication number : 08-143635

(43)Date of publication of application : 04.06.1996

(51)Int.Cl.

C08F290/06
C08F290/06

(21)Application number : 06-308268

(71)Applicant : ARAKAWA CHEM IND CO LTD

(22)Date of filing : 16.11.1994

(72)Inventor : NAGANO SATORU
SAWADA HIROSHI
IMAI TOSHIYUKI
MATSUMOTO KEIZO

(54) ACTIVATING ENERGY BEAM-CURING RESIN COMPOSITION

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain an activating energy beam-curing resin composition which shows excellent adhesion to a variety of base materials, particularly to olefin resins.

CONSTITUTION: This activating energy beam-curing resin composition comprises (A) 5-95wt.% of rosin-epoxy acrylate, (B) 5-95wt.% of a polyurethane resin of 1,000-50,000 number-average molecular weight having at least one carbon-carbon unsaturated group, and (C) 0-70wt.% of a reactive diluent.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 01.04.1999

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3282414

[Date of registration] 01.03.2002

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-143635

(43) 公開日 平成8年(1996)6月4日

(51) Int.Cl.⁵

C 0 8 F 290/06

識別記号

MRV

MRX

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数 1 F D (全 6 頁)

(21) 出願番号

特願平6-308268

(22) 出願日

平成6年(1994)11月16日

(71) 出願人 000168414

荒川化学工業株式会社

大阪府大阪市中央区平野町1丁目3番7号

(72) 発明者 長野 哲

大阪市鶴見区鶴見1丁目1番9号荒川化学

工業株式会社研究所内

(72) 発明者 沢田 浩

大阪市鶴見区鶴見1丁目1番9号荒川化学

工業株式会社研究所内

(72) 発明者 今井 敏之

大阪市鶴見区鶴見1丁目1番9号荒川化学

工業株式会社研究所内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 活性エネルギー線硬化性樹脂組成物

(57) 【要約】

【構成】 (A) ロジンエポキシアクリレート5~95重量%、(B) 少なくとも1つの炭素-炭素不飽和基を有する数平均分子量1000~50000のポリウレタン樹脂5~95重量%、および(C) 反応性希釈剤0~70重量%を含有してなる活性エネルギー線硬化性樹脂組成物。

【効果】 各種基材に優れた密着性を有する。特にオレフィン系樹脂に対する密着性に優れている。

ID 5 用

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A) ロジンエポキシアクリレート5～95重量%、(B) 少なくとも1つの炭素-炭素不飽和基を有する数平均分子量1000～50000のポリウレタン樹脂5～95重量%、および(C) 反応性希釈剤0～70重量%を含有してなる活性エネルギー線硬化性樹脂組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、活性エネルギー線硬化性樹脂組成物に関する。更に詳しくは紫外線または電子線などの照射により硬化し、ポリエチレンやポリプロピレンなどの極性の低いオレフィン系樹脂に対する密着性にも優れた活性エネルギー線硬化性樹脂組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】 従来より、活性エネルギー線硬化性樹脂は各種プラスチック、紙等のオーバーコート剤、接着剤、印刷インキ用バインダー、オーバープリントワニス用バインダー、塗料用バインダー、ソルダーレジスト等のさまざまな分野で使用されている。たとえば、活性エネルギー線硬化性樹脂としては不飽和ポリエステル、エポキシアクリレート、ウレタンアクリレート等の各種のものが知られており、プラスチック等の基材を保護して、その被塗面の光沢、耐摩壊性、耐ブロッキング性等を向上させている。

【0003】 しかしながら、従来の活性エネルギー線硬化性樹脂は一般に、極性の高いポリエステル樹脂、ポリ塩化ビニル樹脂、ポリカーボネート樹脂、ABS樹脂等に対しては密着するものが多いが、極性の低いポリエチレンやポリプロピレン等のオレフィン系樹脂に対しては、未処理のものはもちろん、コロナ処理やフレイム処理を施したものであっても密着が不十分である。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は極性の高い樹脂はもちろんのこと、極性の低いポリエチレンやポリプロピレン等のオレフィン系樹脂に対する密着性にも優れた活性エネルギー線硬化性樹脂組成物を提供することを目的とする。

【0005】

【課題を解決するための手段】 本発明者らは、前記課題を解決すべく鋭意検討を行った結果、ロジンエポキシアクリレートと、炭素-炭素不飽和基を有するポリウレタン樹脂を含有する特定の組成物によれば前記目的を達成できることを見出した。本発明はかかる新たな知見に基づいて完成されたものである。

【0006】 すなわち本発明は、(A) ロジンエポキシアクリレート5～95重量%、(B) 少なくとも1つの炭素-炭素不飽和基を有する数平均分子量1000～50000のポリウレタン樹脂5～95重量%、および

(C) 反応性希釈剤0～70重量%を含有してなることを特徴とする活性エネルギー線硬化性樹脂組成物に関する。

【0007】 本発明の(A) ロジンエポキシアクリレートとは、ロジングリシジルエステルと不飽和一塩基酸を反応させて得られるものをいう。

【0008】 ロジングリシジルエステルは、ロジン類とエピハロヒドリンを、アミン塩の存在下に反応させ、次いでアルカリにより脱ハロゲン化することにより得られる。ロジン類としては、ガムロジン、ウッドロジン、トール油ロジン等の原料ロジンや、不均化ロジン、水素化ロジンまたは原料ロジンに不均化、水素化、精製等の各工程を任意の順序で経過させて得られるロジン骨格の共役二重結合を安定化したロジン誘導体等があげられる。本発明ではこれらロジン類のなかでも安定化ロジン誘導体を原料として選択するのが好ましい。特に、不均化ロジンを精製して得られる精製物を、更に水素化反応させて得られる安定化ロジン誘導体は無色を呈し、好ましい。共役二重結合を有する原料ロジンをを用いた場合には、硬化する際に発生するフリーラジカルが該共役二重結合によりトラップされて重合率や重合度が低下したり、着色の原因になる場合があるためである。

【0009】 また、不飽和一塩基酸としては各種公知のものを使用でき、たとえば、アクリル酸、メタクリル酸等があげられる。

【0010】 なお、(A) ロジンエポキシアクリレートの製造にあたり、ロジングリシジルエステルと不飽和一塩基酸との仕込モル比は、通常1:0.8～1.2程度であり、反応温度は通常80～130℃程度、反応時間は2～10時間程度である。また、触媒としてはベンジルトリメチルアンモニウムクロライド等の4級アンモニウム塩、トリエチルアミン、ジエチレントリアミン等の3級アミン、イミダゾール誘導体やトリフェニルフォスフィン等があげられ、通常は、原料の仕込合計量の100～10000ppm程度を使用する。その他、キノン、メトキシフェノール、フェノチアジン等の重合禁止剤を使用することも任意であり、その使用量は原料の仕込合計量の500～10000ppm程度とするのがよい。

【0011】 本発明の(B) 少なくとも1つの炭素-炭素不飽和基を有するポリウレタン樹脂（以下、ポリウレタン樹脂(B)という）とは、通常、ポリオール成分およびイソシアネート成分、さらに必要によりジアミン成分からなる末端がイソシアネート基のウレタンプレポリマーに、水酸基含有の炭素-炭素不飽和単量体を反応させたもの（以下、ポリウレタン樹脂(B1)という）、またはポリオール成分およびイソシアネート成分、さらに必要によりジアミン成分からなり、その構成成分中に炭素-炭素不飽和基を有するもの（以下、ポリウレタン樹脂(B2)という）などをいう。

【0012】本発明のポリウレタン樹脂(B)の構成成分であるポリオール成分としては、低分子ポリオールおよび高分子ポリオールがあげられる。低分子ポリオールとしては、エチレングリコール、1, 2-プロパンジオール、1, 3-プロパンジオール、1, 3-ブタンジオール、1, 4-ブタンジオール、ネオペンチルグリコール、ペンタンジオール、3-メチル-1, 5-ペンタンジオール、1, 6-ヘキサンジオール、オクタンジオール、ビスフェノールA、水添ビスフェノールA、ビスヒドロキシメチルシクロヘキサン、ビスヒドロキシエチルベンゼン、N-メチルイミノジエタノール等の低分子ジオール類があげられる。さらに低分子ポリオールとしては、グリセリン、トリメチロールプロパン、トリメチロールエタン、ペンタエリスリトール、ソルビトール等の3官能以上の低分子ポリオールを併用することもできる。また高分子ポリオールとしては、エチレンオキサイド、プロピレンオキサイド、テトラヒドロフラン等およびこれらの混合物を開環重合したポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリオキシテトラメチレンエーテルグリコール等およびこれらを共重合したポリエーテルポリオール類；前記低分子グリコールとアジピン酸、マレイン酸、フマル酸、無水フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、コハク酸、マロン酸、グルタル酸、アゼライン酸、セバシン酸等の二塩基酸またはこれらに対応する酸無水物等を脱水縮合して得られたポリエステルポリオール類； ϵ -カプロラクトン、 β -メチル- δ -バレロラクトン等のラクトン類を開環重合して得られたポリエステルポリオール類；前記ポリエーテルポリオール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ジプロピレングリコール等と前記二塩基酸またはこれらに対応する酸無水物ならびにアルキレンオキシドとを反応させることによって得られたポリエーテルポリエステルポリオール類；その他ポリカーボネートポリオール類、ポリブタジエングリコール類等の各種公知の高分子ポリオールがあげられる。本発明ではこれらポリオール成分のなかでもポリエーテルポリオール、特にポリプロピレングリコールが、オレフィン系樹脂に対する密着性がよく、低粘度で取り扱い易い点で好ましい。

【0013】ポリウレタン樹脂(B)の構成成分であるジイソシアネート成分としては、芳香族、脂肪族または脂環族の各種公知のジイソシアネート類を使用することができる。たとえば、1, 5-ナフチレンジイソシアネート、4, 4'-ジフェニルメタレンジイソシアネート、1, 3-フェニレンジイソシアネート、1, 4-フェニレンジイソシアネート、トリレンジイソシアネート、ブタン-1, 4-ジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、2, 2, 4-トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、2, 4, 4-トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、シクロヘキサン-1, 4-ジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、イソホロ

ンジイソシアネート、リジンジイソシアネート、ジシクロヘキシルメタン-4, 4'-ジイソシアネート、1, 3-ビス(イソシアネートメチル)シクロヘキサン、メチルシクロヘキサレンジイソシアネート、m-тетраметилキシрилендиизосианеат等がその代表例としてあげられる。

【0014】必要により用いるジアミン成分としては、エチレンジアミン、プロピレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、トリエチレントラミン、ジエチレントリアミン等の脂肪族系ジアミン；イソホロンジアミン、1, 3-ジアミノシクロヘキサン、ジシクロヘキシルメタン-4, 4'-ジアミン、イソプロピリデンジシクロヘキシル-4, 4'-ジアミン等の脂環族系ジアミン；2-ヒドロキシエチルエチレンジアミン、ジ-2-ヒドロキシプロピルエチレンジアミン等の水酸基含有のジアミン等があげられる。

【0015】また、ポリウレタン樹脂(B1)の製造に用いられる水酸基含有の炭素-炭素不飽和単量体としては、たとえば、2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシプロピルアクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート、アリルアルコール、4-ヒドロキシブチルビニルエーテル等があげられる。

【0016】前記ポリウレタン樹脂(B1)の製造は、特に制限されず、ポリオール成分、ジイソシアネート成分、必要によりジアミン成分、および水酸基含有の炭素-炭素不飽和単量体を同時に仕込み、反応させる方法でもよいが、得られるポリウレタン樹脂の分子量分布を規制する点などを考慮すれば、後述するように逐次に反応させる方法を採用するのがよい。

【0017】逐次に反応させる方法は、まずポリオール成分の水酸基1当量に対してジイソシアネート成分のイソシアネート基が1. 1~3当量程度となるように過剰に仕込み、通常、2~3時間、70~80℃程度の条件で反応させ、末端にイソシアネート基を有するプレポリマーを調製する。次いで、得られた末端イソシアネート基を有するプレポリマーに水酸基含有の炭素-炭素不飽和単量体を仕込み、通常、2~3時間、70~80℃程度の条件で反応させる。末端イソシアネート基を有するプレポリマーと水酸基含有の炭素-炭素不飽和単量体を反応させるにあたっては、ポリウレタン樹脂(B1)のすべての末端に炭素-炭素不飽和基を導入する場合にはプレポリマーの末端イソシアネート基と等当量の水酸基含有炭素-炭素不飽和単量体を反応させればよい。

【0018】また、ポリウレタン樹脂(B)は分子内に少なくとも一つの炭素-炭素不飽和基を有していればよく、反応にあたっては水酸基含有炭素-炭素不飽和単量体に代えて炭素-炭素不飽和基を有しないモノアルコール類またはモノアミン類を使用することもできる。モノアルコール類またはモノアミン類の使用量は、たとえば、プレポリマーが2個の末端イソシアネート基を有す

る場合には、プレポリマーの末端イソシアネート基1当量に対して、モノアルコール類またはモノアミン類の水酸基またはアミノ基が0.5当量未満である。モノアルコール類としては、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル等のグリコールモノアルキルエーテル；ヘキサノール、2-エチルヘキサノール、2-プロパノール等のアルキルアルコール；N、N-ジメチルアミノエタノール、N、N-ジエチルアミノエタノール等のアミノアルコール等があげられる。またモノアミン類としては、ブチルアミン、ジブチルアミン、2-エチルヘキシルアミン、ラウリルアミン等のアルキルアミン等があげられる。

【0019】ポリウレタン樹脂(B1)の製造には、通常、触媒としては2-エチルヘキサン酸スズ等が使用される。その使用量は全仕込量の100重量部に対して0.02~0.1重量部程度が好ましい。反応の終了はイソシアネート残基をIRスペクトルで定量して行えばよい。なお、ジアミン成分は、末端にイソシアネート基を有するプレポリマーの調製時または該プレポリマーに水酸基含有炭素-炭素不飽和単量体を反応させる際に、必要により鎖伸長剤として使用することができる。同時仕込みする場合にも逐次に反応させる場合と同様の仕込み比率、反応条件等を採用すればよい。また、ポリウレタン樹脂(B2)の製造は、ポリオール成分等の構成成分として分子中に少なくとも一つの炭素-炭素不飽和基を有する化合物を選択して製造すればよい。

【0020】かかる本発明のポリウレタン樹脂(B)の数平均分子量は1000~50000である。好ましくは2000~20000である。数平均分子量が1000未満では密着性の点で好ましくない。また数平均分子量が50000を超える場合には高粘度となり取り扱い性の点で好ましくない。

【0021】本発明の(C)反応性希釈剤とは単官能もしくは多官能のアクリルモノマーまたはアクリルオリゴマーをいい、特に制限なく各種公知のものを使用できるが、通常は平均アクリル当量が100以上であるのがよい。平均アクリル当量が100未満では硬化時の収縮率が大きくなり、オレフィン系樹脂に対する密着性が低下する傾向がある。また成分(C)は単独使用するのほもちろんのこと、適宜組み合わせ使用することもできる。

【0022】(C)反応性希釈剤の具体例としては、たとえばトリプロピレングリコールジアクリレート、テトラエチレングリコールジアクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、ビスフェノールAテトラエチレングリコールジアクリレート、N-ビニルピロリドン、アクリロイルモルホリン、1,6-ヘキサジオールジアクリレート、フェノキシエチルアクリレート、ノニルフェノキシエチルアクリレートなどがあげられる。

【0023】本発明の活性エネルギー線硬化性樹脂組成

物は成分(A)および成分(B)を必須成分としてなり、その使用割合は、成分(A)5~95重量%および成分(B)5~95重量%、好ましくは成分(A)10~50重量%および成分(B)20~90重量%である。成分(A)が5重量%未満ではオレフィン系樹脂に対する接着性が不十分であり、(A)が95重量%を超えると硬化性が不十分となるためいずれも好ましくない。また、成分(C)は、任意成分であり、その使用割合は本発明の活性エネルギー線硬化性樹脂組成物の70重量%以下である。好ましくは50重量%以下である。成分(C)が70重量%を超える場合には密着性の点で好ましくない。

【0024】さらに、本発明では任意成分としてスリッブ剤、レベリング剤、消泡剤等の添加剤を使用することができ、その使用量は活性エネルギー線硬化性樹脂組成物100重量部に対し10重量部程度以下である。

【0025】本発明の活性エネルギー線硬化性樹脂組成物の塗布時の粘度は、該組成物が用いられる用途によりそれぞれ異なり、塗膜性能、塗膜のレベリングなどを考慮して適宜に決定される。また、粘度を調整するにあたって有機溶剤を加えることも任意である。有機溶剤としては、前記組成物を溶解でき、基材をおかさなければよく、たとえば酢酸エチル、トルエン等があげられる。有機溶剤の使用量は任意であり、各種用途で適宜決定される。

【0026】また、塗布方法としては、特に限定はされず、たとえばロールコーター、グラビアコーター、フレキシコーター、オフセット印刷機、スクリーン印刷機等の公知手段を適宜採用することができる。

【0027】本発明の活性エネルギー線硬化性樹脂組成物の硬化は活性エネルギー線の照射により行われる。活性エネルギー線には、紫外線、電子線の他にγ線等の電離性放射線が含まれ、照射条件は、常法に従って行えばよい。かかる活性エネルギー線硬化性樹脂組成物を、電子線やγ線等の電離性放射線で硬化させる場合には開始剤は必要とされず、上記組成物をそのまま使用できるが、紫外線で硬化させる場合には必要に応じて光重合開始剤が使用される。光重合開始剤の使用量は活性エネルギー線硬化性樹脂組成物100重量部に対し20重量部以下、好ましくは2~12重量部とされる。光重合開始剤としては何ら制限なく各種公知のものを使用でき、たとえばダロキュアー1173、イルガキュアー651、イルガキュアー184、イルガキュアー907(いずれも、チバガイギー社製)、ベンゾフェノン、o-ベンゾイル安息香酸メチルエステル、p-ジメチルアミノ安息香酸エステル、p-ジメチルアセトフェノン、チオキサントン、アルキルチオキサントンなどがあげられる。

【0028】

【発明の効果】本発明の活性エネルギー線硬化性樹脂組成物はオーバーコート剤、接着剤、印刷インキ用バイ

ダー、オーバープリントワニス用バインダー、塗料用バインダー、ソルダーレジスト等のさまざまな分野で利用でき、各種基材に優れた密着性を有する。特にオレフィン系樹脂に対する密着性に優れている。

【0029】

【実施例】以下に製造例、実施例および比較例を挙げて本発明を具体的に説明するが、本発明はこれら実施例のみに限定されるものではない。なお、各例中、部および％は特記しない限りすべて重量基準である。

【0030】製造例1（（A）ロジエポキシアクリレート）の製造

温度計、冷却管、窒素導入管および攪拌機を備えた反応容器に、窒素置換したのち不均化ロジグリシジルエステル2568部（5.81モル）、98%アクリル酸427部（5.81モル）、エステル化触媒としてベンジルトリメチルクロライド3部、重合禁止剤としてヒドロキノンモノメチルエーテル3部およびフェノチアジン3部を仕込み、窒素気流下105～115℃で6時間かけて反応を完結させた。該反応物の酸価は4.8、外観は褐色透明バルサム状であった。

【0031】製造例2（（B）ポリウレタン樹脂の製造）

攪拌装置、冷却器、滴下ロート、温度計を備えた反応装置に平均分子量700のポリプロピレングリコール202部、平均分子量400のポリプロピレングリコール（以下、PPG400という）58部、イソホロンジイソシアネート192部を仕込んだ後、系内温度が40℃になるまで昇温し、2-エチルヘキサン酸スズ0.3部を加えた。発熱により温度が70℃まで上昇し、その後80℃まで加熱し1時間半攪拌を続けた。得られた反応物にPPG400を112部滴下ロートより10分かけて系内に滴下し、80℃で30分間保温した後、ヒドロキノンモノメチルエーテル0.6部、2-ヒドロキシエチルアクリレート（以下、HEAという）32部を加え、30分後2-エチルヘキサン酸スズ0.3部を加え、80℃でさらに2時間攪拌を続けた。IRスペクトルでイソシアネート基の吸収 2270 cm^{-1} が消滅したことを確認し、ヒドロキノンモノメチルエーテル0.6部を加えて、数平均分子量（GPCによるポリスチレン換算）8500のポリウレタン樹脂を得た。

【0032】製造例3

製造例2において、HEAの使用量を19部に変え、HEAの使用と同時にN、N-ジメチルアミノエタノール10部を仕込んだ以外は製造例2と同様に行い、数平均分子量6000のポリウレタン樹脂を得た。

【0033】製造例4

実施例2において、HEA32部を4-ヒドロキシブチルビニルエーテル32部に代えた以外は製造例2と同様に行い、数平均分子量11000のポリウレタン樹脂を得た。

【0034】実施例1

製造例1で得られたロジエポキシアクリレート25部、製造例2で得られたポリウレタン樹脂75部および酢酸エチル100部からなる配合比でワニスを調整した。

【0035】実施例2～6および比較例1～4

実施例1において、ロジエポキシアクリレートの使用量、ポリウレタン樹脂の種類もしくは使用量、または反応性希釈剤としてノニルフェノキシエチルアクリレートを使用するか否かを表1に示すように変えた他は実施例1と同様にしてワニスを調整した。

【0036】（性能評価）

（1）密着性

二軸延伸ポリプロピレンフィルム（以下、OPPという）またはポリエチレンテレフタレートフィルム（以下、PETという）のコロナ処理面にワニスをバーコーター#3で塗工し、80℃の熱風乾燥を1分間した後、電子線照射装置（日新ハイボルテージ（株）製、エリアビーム型電子線照射装置キュアトロンEBC-200-A2）で2Mrad、加速電圧175kVの電子線を照射して試験フィルムを調製した。各試験フィルムとの密着性を、クロスカットセロハンテープ剥離試験を行い以下の基準で評価した。結果を表2に示す。

○——全く剥離しない。

△——一部剥離した。

×——ほとんど剥離した。

【0037】（2）接着性

OPP（厚さ40μm）またはPET（厚さ12μm）のコロナ処理面にワニスをバーコーター#3で塗工し、80℃の熱風乾燥を1分間した後、同じフィルムのコロナ処理面を貼り合わせハンドローラーで圧着し、上記と同様の電子線照射装置で2Mrad、加速電圧175kVの電子線を照射して試験フィルムを調製した。貼り合わせたフィルムを幅15mm、接着部分の長さ100mmに切りとり試験片とした。接着性をJIS K-6854に従いT型剥離試験をおこなった。引張速度300mm/分、接着力単位g/15mm。結果を表2に示す。

【0038】

【表1】

	ロジンエポキシ アクリレートの 使用量 (部)	ポリウレタン樹脂		反応性希釈 剤の使用量 (部)
		種類	使用量 (部)	
実施例 1	25	製造例 2	75	0
実施例 2	50	製造例 2	50	0
実施例 3	25	製造例 2	50	25
実施例 4	50	製造例 2	25	25
実施例 5	25	製造例 3	50	25
実施例 6	25	製造例 4	50	25
比較例 1	0	製造例 2	100	0
比較例 2	100	—	0	0
比較例 3	0	製造例 2	75	25
比較例 4	75	—	0	25

【0039】

【表 2】

	OPP		PET	
	密着性	接着性	密着性	接着性
実施例 1	○	144	○	81
実施例 2	○	258	○	183
実施例 3	○	186	○	103
実施例 4	○	166	○	135
実施例 5	○	208	○	160
実施例 6	○	164	○	153
比較例 1	×	10	×	21
比較例 2	×	101	×	7
比較例 3	×	112	△	28
比較例 4	×	67	×	20

フロントページの続き

(72) 発明者 松本 圭三

大阪市鶴見区鶴見 1 丁目 1 番 9 号荒川化学
工業株式会社研究所内